

Rec'd PCT/PTO 28 DEC 2004 #2

CT/JP03/09306

21.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-047358
[ST. 10/C]: [JP2003-047358]

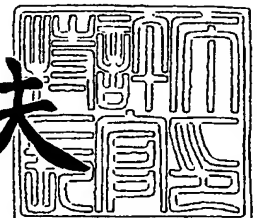
出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0SK-4998

【提出日】 平成15年 2月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/00
C08K 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県川西市向陽台 1 - 2 - 5 4

 【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 5 - 5 0 9

 【氏名】 大野 良貴

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市柱本新町 3 0 - 9

 【氏名】 宮野 淳司

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

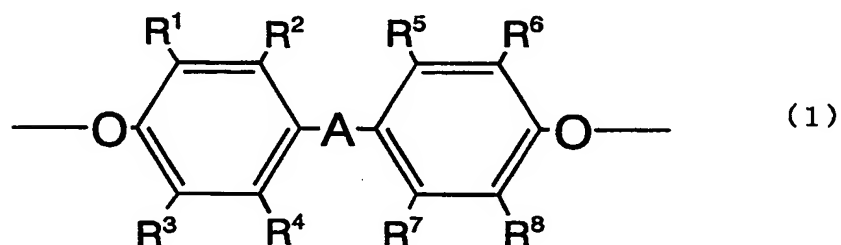
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母、およびオレフィン若しくはオレフィン系共重合体にシス型 2 重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物若しくは α , β -不飽和ジカルボン酸無水物を共重合若しくはグラフト付加して得られる無水物含有オレフィン系共重合体、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、上記ポリエーテル化合物が、下記一般式 (1) :

【化 1】

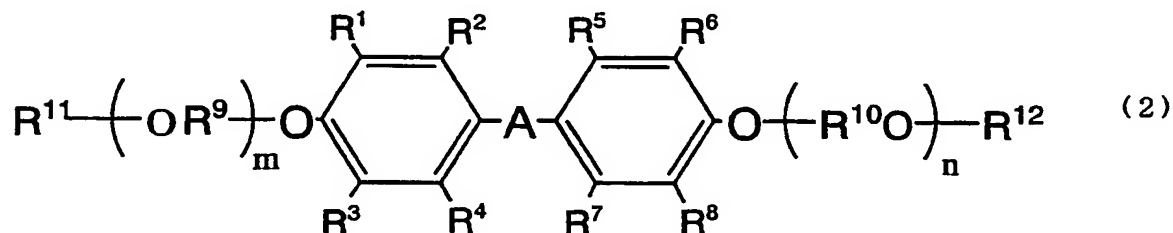


(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基若しくは炭素数 6 ~ 20 のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数 1 ~ 5 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

で表される構造を有することを特徴する、ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリエーテル化合物が下記一般式 (2) :

【化 2】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数 1

～20のアルキレン基若しくは炭素数6～20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているても良い。またR⁹、R¹⁰はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているても良い。更にR¹¹、R¹²はいずれも水素原子若しくは炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているても良い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $1 \leq m \leq 25$ 、 $1 \leq n \leq 25$ 、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表されることを特徴する、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系共重合体を混練することによって得られる、請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の重量比が0.5重量%以上、30重量%以下であることを特徴とする、請求項1乃至3に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミド樹脂組成物中の無水物含有オレフィン系共重合体の重量比が1重量%以上、30重量%以下であることを特徴とする、請求項1乃至4に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5に記載のポリアミド樹脂組成物により、全部または一部を形成されている樹脂成形体。

【請求項7】 自動車用の部品であることを特徴とする、請求項6に記載の樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド樹脂とポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系共重合体を含有するポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されている。この様に種々の分野で利用されているポリアミド樹脂であるが、吸水性が高いが故に吸水後に物性が低下するという問題を抱えている。吸水を抑制するためにポリオレフィン樹脂など、吸水し難い樹脂をポリマーブレンドする方法が一般に知られている（例えば、特許文献1及び2並びに非特許文献1参照）。しかしながら、ポリマーブレンドによって耐熱性や剛性が損なわれる場合があった。剛性を保持するために、繊維状強化材や無機充填材を加える方法が一般に知られている（例えば、特許文献3乃至5参照）。しかしながら繊維状強化材を加えると異方性のために成形品が反り若しくは変形したり、無機充填材のために表面性が損なわれる問題がある。表面性を損なわない技術としては、アンモニウム塩で処理した膨潤性ケイ酸塩を加える方法が開示されている（例えば、特許文献6及び7参照）。しかしながら、アンモニウム塩は耐熱性が高くないので、ポリアミド樹脂の加工温度で長い時間熱履歴を受けると熱劣化を起こし着色などの不具合の原因になり得る問題があった。以上のように、ポリアミド樹脂の溶融加工時に着色などの熱劣化を起こさずに、表面性、低反り、剛性に優れ、吸水が抑制されたポリアミド樹脂系材料を得る技術は未だ見出されていないのが現状である。

【0003】**【特許文献1】**

特開平05-043794号公報

【0004】**【特許文献2】**

特開平06-136259号公報

【0005】**【特許文献3】**

特開平06-200087号公報

【0006】**【特許文献4】**

特開平06-234896号公報

【0007】

【特許文献5】

特開平07-108619号公報

【0008】

【特許文献6】

特開平10-279752号公報

【0009】

【特許文献7】

特開平11-181277号公報

【0010】

【非特許文献1】

井出文雄、釜田和正、長谷川章、「高分子化学」、高分子学会、1968年
2月25日、第25巻、第274号、p. 107-115

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記のような従来の問題を改善し、ポリアミド樹脂の溶融加工時に着色などの熱劣化を起こさずに、表面性、低反り、剛性に優れ、吸水が抑制されたポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、無水物含有オレフィン系共重合体を含む、かつ特定のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含むポリアミド樹脂組成物が、優れた特性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

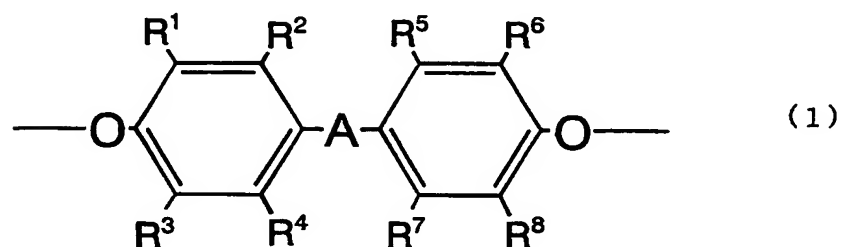
【0013】

即ち、本発明の第1は、ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母、およびオレフィン若しくはオレフィン系共重合体にシス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物若しくは α 、 β -不飽和ジカルボン酸無

水物を共重合若しくはグラフト付加して得られる無水物含有オレフィン系共重合体、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、上記ポリエーテル化合物が、下記一般式(1)：

【0014】

【化3】



(式中、 ---A--- は、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、炭素数1～20のアルキレン基若しくは炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

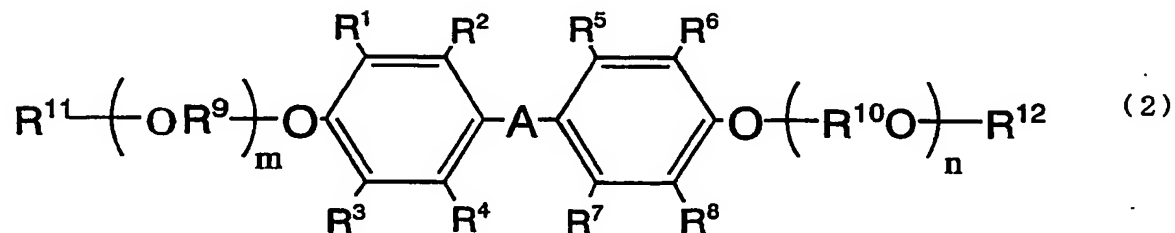
で表される構造を有する事を特徴する、ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0015】

好ましい実施態様は、ポリエーテル化合物が下記一般式(2)：

【0016】

【化4】



(式中、 ---A--- は、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、炭素数1～20のアルキレン基若しくは炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異な

っていても良い。またR⁹、R¹⁰はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。更にR¹¹、R¹²はいずれも水素原子若しくは炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $1 \leq m \leq 25$ 、 $1 \leq n \leq 25$ 、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表されることを特徴する、前記のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0017】

さらに好ましい実施態様は、ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系共重合体を混練することによって得られる、前記何れかに記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0018】

さらに好ましい実施態様は、ポリアミド樹脂組成物中の膨潤性雲母の重量比が0.5重量%以上、30重量%以下であることを特徴とする、前記何れかに記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0019】

更に好ましい実施態様は、ポリアミド樹脂組成物中の無水物含有オレフィン系共重合体の重量比が1重量%以上、30重量%以下であることを特徴とする、前記何れかに記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0020】

本発明の第2は、前記何れかに記載のポリアミド樹脂組成物により、全部または一部を形成されている樹脂成形体に関する。

【0021】

好ましい実施態様は、自動車用の部品であることを特徴とする、前記の樹脂成形体に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合(—NHCO—)を含み加熱溶融できる重合体である。具体例としては、ポリプロアミド(ナ

イロン 6)、ポリテトラメチレンアジパミド (ナイロン 4 6)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン 6 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン 6 10)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン 6 12)、ポリウンデカメチレンアジパミド (ナイロン 11 6)、ポリウンデカンアミド (ナイロン 11)、ポリドデカンアミド (ナイロン 12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド (ナイロン TMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (ナイロン 6 I)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド (ナイロン 6 T/6 I)、ポリノナメチレンテレフタル (ナイロン 9 T)、ポリビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロン PACM12)、ポリビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ナイロンジメチル PACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド (ナイロン MXD 6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド (ナイロン 11 T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド (ナイロン 11 T (H)) およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でも、入手のし易さ、取扱性の点から、特に好ましくはナイロン 6、ナイロン 4 6、ナイロン 6 6、ナイロン MXD 6、ナイロン 9 T、ナイロン 11、ナイロン 12 およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。これらポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、通常、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が 0.5~5.0 の範囲のものが好ましく用いられる。上記のポリアミド樹脂は単独で、或いは組成若しくは成分の異なるもの及び/又は相対粘度の異なるものを 2 種以上組み合わせて使用し得る。

【0023】

本発明で用いられる膨潤性雲母は、タルクとナトリウム及び/又はリチウムの珪フッ化物若しくはフッ化物を含む混合物を加熱処理することにより得ることができる。その具体的な方法は特開平 2-149415 号公報に開示されている。すなわち、タルクにナトリウムイオン及び/又はリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性雲母を得る方法である。この方法によれば、タルクに珪フッ化ナトリウムなどの珪フッ化物及び/又はフッ化物を混合し、約 700~1200℃で処理することによって得られる。本発明で用いる膨潤性雲母は、純度、膨潤性の点から、特にこの方法で製造されたものが好ましい。タルクと混合する前

記珪フッ化物及び／又はフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性雲母の生成率が低下する場合がある。上記方法で製造された膨潤性雲母は一般式として下式(3)で表される構造を有する。

$$\alpha (\text{MF}) \cdot \beta (\text{aMgF}_2 \cdot \text{bMgO}) \cdot \gamma \text{SiO}_2 \quad (3)$$

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a および b は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である)

また本発明で用いる膨潤性雲母を製造する工程において、アルミナ(Al_2O_3)を少量配合し、生成する膨潤性雲母の膨潤性を調整することも可能である。

【0024】

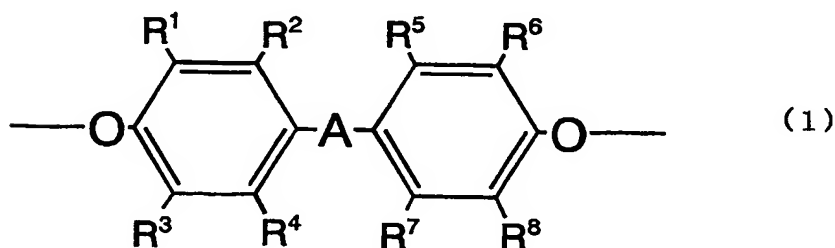
これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、或いは水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有するものである。本発明でいう膨潤性とは、膨潤性雲母が上記極性分子を層間に吸収することにより層間距離が拡がり、あるいは更に膨潤することにより劈開する特性である。膨潤性雲母の例としては、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、若しくはナトリウム型四ケイ素雲母等、又はこれらの置換体、誘導体、或いはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態、つまり膨潤前の膨潤性雲母における底面間隔はおおよそ10～17 Åであり、膨潤前の膨潤性雲母の平均粒径は約1000～1000000 Åである。

【0025】

本発明で用いられるポリエーテル化合物とは、下記一般式(1)：

【0026】

【化5】



(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—CO—、炭素数1

～20のアルキレン基若しくは炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているいても良い。))

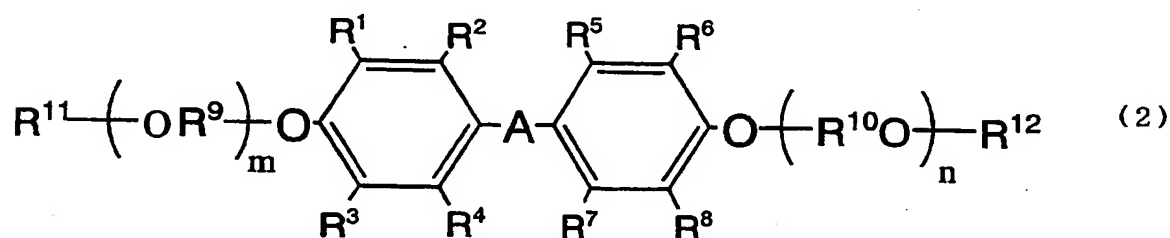
で表される構造を有するものである。

【0027】

上記ポリエーテル化合物の中では、下記一般式(2)：

【0028】

【化6】



(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基若しくは炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているいても良い。また R^9 、 R^{10} はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているいても良い。更に R^{11} 、 R^{12} はいずれも水素原子若しくは炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっているいても良い。 m および n はオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、 $1 \leq m \leq 25$ 、 $1 \leq n \leq 25$ 、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有するものが熱安定性、膨潤性雲母の分散性、入手の容易さの点から特に好ましく用いられ得る。

【0029】

前記ポリエーテル化合物としては具体的には、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端に繰返し単位数1～2

5のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)の両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)の両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォンの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドの両末端に繰り返し単位数1~25のポリオキシエチレン鎖が付加したもの、お

よびビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドの両末端に繰返し単位数1~25のポリオキシプロピレン鎖が付加したもの等が例示され、中でも入手の容易さ、取扱性の点から、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端にペンタエチレンオキシド鎖が付加したもの、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端にノナエチレンオキシド鎖が付加したもの、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)の両末端にデカプロピレンオキシド鎖が付加したもの、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)の両末端にノナエチレンオキシド鎖が付加したもの、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンの両末端にノナエチレンオキシド鎖が付加したものが好ましく用いられ得る。

【0030】

上記のポリエーテル化合物は、置換基を有していても良く、該置換基はポリアミド樹脂や膨潤性雲母に悪影響を与えない限りにおいて任意である。該置換基の例としては、飽和若しくは不飽和の一価若しくは多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

【0031】

前記ポリエーテル化合物が水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、若しくは水を含有する極性溶媒に可溶であれば、ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではない。具体的には、例えば、室温の水100gに対する溶解度が好ましくは1g以上であり、より好ましくは2g以上であり、更に好ましくは5g以上であり、特に好ましくは10g以上であり、最も好ましくは20g以上である。

【0032】

上記の極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール

ル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種以上組み合わせて用いても良い。

【0033】

前記ポリエーテル化合物の使用量は、膨潤性雲母とポリアミド樹脂との親和性、ポリアミド樹脂組成物中での膨潤性雲母の分散性が十分に高まるように調整し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、前記ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、前記膨潤性雲母100重量部に対する前記ポリエーテル化合物の使用量の下限値は、好ましくは1重量部であり、より好ましくは2重量部であり、特に好ましくは5重量部である。前記ポリエーテル化合物の使用量の下限値が1重量部未満であると前記膨潤性雲母の微分散化効果が充分でなくなる傾向がある。上限値は特にないが、膨潤性雲母100重量部に対してポリエーテル化合物の使用量が200重量部を超えた場合もまた膨潤性雲母の微分散化効果が充分でなくなる傾向があるため、200重量部より多く使用する必要はない。

【0034】

本発明において、前記ポリエーテル化合物で前記膨潤性雲母を処理する方法は特に限定されないが、例えば、以下に示した方法で行い得る。

【0035】

まず、膨潤性雲母と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、若しくは水を含有する極性溶媒を意図する。

【0036】

膨潤性雲母と分散媒との攪拌混合の方法は特に限定されないが、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行うことができる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステー

ター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などが挙げられる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加えることが例示され得る。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は、好ましくは1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから更に攪拌を続け、充分に混合する。

【0037】

前記の混合方法については特に制限はなく、従来公知の混練機でなし得る。混練機にはバッチ式および連続式があり、例えばバッチ式混練機としては、開放形のロールや密閉形のバンバリータイプ混練機、ニーダタイプ混練機が挙げられ、例えば連続式混練機としては、単軸ロータ式混練機、2軸ロータ式混練機、単軸スクリュウ混練機、2軸スクリュウ混練機、多軸スクリュウ混練機、ニーダタイプ混練機などが挙げられる。その後、乾燥し、必要に応じて粉体化する場合がある。

【0038】

本発明に係るポリアミド樹脂組成物における前記膨潤性雲母の重量比は、下限値は代表的には0.5重量%であり、好ましくは1重量%となるように調製され、上限値は代表的には30重量%であり、好ましくは20重量%となるように調製される。下限値が0.5重量%未満であると反り変形の抑制や剛性改善効果が不十分となる場合があり、上限値が30重量%を超えると表面外観が損なわれる場合がある。

【0039】

本発明のポリアミド樹脂組成物中で分散している膨潤性雲母の構造は、使用前

の膨潤性雲母が有していたような、層が多数積層したミクロンサイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物で処理されることによって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性雲母はポリアミド樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の膨潤性雲母の粒子数に比べて著しく増大する。この様な薄板状の膨潤性雲母の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 $[D]$ 、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数 $[N]$ 、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

【0040】

まず、等価面積円直径 $[D]$ を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性雲母の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリアミド樹脂組成物中に分散した膨潤性雲母のうち、等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である膨潤性雲母の数の比率は 20% 以上であることが好ましく、より好ましくは 35% 以上であり、更に好ましくは 50% 以上であり、特に好ましくは 65% 以上である。等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である比率が 20% 未満であるとポリアミド樹脂組成物の剛性が充分でない場合がある。また、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径 $[D]$ の平均値は 5000 \AA 以下であることが好ましく、より好ましくは 4500 \AA 以下であり、更に好ましくは 4000 \AA 以下であり、特に好ましくは 3500 \AA 以下である。等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA より大きいとポリアミド樹脂組成物の剛性や反りの改良効果が十分でない場合があり、またポリアミド樹脂組成物から得られる成形品の表面外観も損なわれる場合がある。前記等価面積円直径 $[D]$ の平均値の下限は特に制限されないが、おおよそ 100 \AA 未満では効果はほとんど変わらなくなるので、特に 100 \AA 未満にする必要はない。

【0041】

等価面積円直径 $[D]$ の測定は、溶融混練物、射出成形品あるいは熱プレス品等を顕微鏡などを用いて撮影した像上で、 100 個以上の膨潤性雲母の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することにより行うことが可能で、これにより定量化できる。

【0042】

本発明において、平均アスペクト比は樹脂中に分散した膨潤性雲母の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物中における膨潤性雲母の平均アスペクト比の下限値は10であり、好ましくは20であり、更に好ましくは30である。膨潤性雲母の平均アスペクト比が10未満であると、本発明のポリアミド樹脂組成物の剛性が十分に得られない場合がある。一方、アスペクト比は300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0043】

また[N]値を、ポリアミド樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ 中に存在する、膨潤性雲母の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物における膨潤性雲母の[N]値は、30以上であることが好ましく、より好ましくは45以上であり、更に好ましくは60以上である。上限値は特に制限されないが、[N]値が1000程度を越えると、効果はそれ以上変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリアミド樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡（以下、TEMとも言う。）等で撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリアミド樹脂組成物のTEM写真等を用いて算出することにより定量化できる。

【0044】

また、前記平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性雲母の層厚みの数平均値であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物中において、膨潤性雲母の平均層厚の上限値は、好ましくは 500\AA であり、より好ましくは 450\AA であり、さらに好ましくは 400\AA である。平均層厚が 500\AA より大きいと、本発明の

ポリアミド樹脂組成物の剛性が十分に得られない場合がある。一方、平均層厚の下限値は特に限定されないが、50 Å以下にしても効果はそれ以上変わらないので、50 Å以下にする必要は特にない。

【0045】

また、前記最大層厚を、本発明のポリアミド樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤性雲母の層厚みの最大値であると定義すれば、膨潤性雲母の最大層厚は、好ましくは2000 Å以下であり、より好ましくは1800 Å以下であり、さらに好ましくは1500 Å以下である。最大層厚が2000 Åより大きいと、本発明のポリアミド樹脂組成物の表面外観が損なわれる場合がある。膨潤性雲母の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは100 Å、より好ましくは150 Åであり、更に好ましくは200 Åである。

【0046】

前記膨潤性雲母が薄板状に分散した際の層厚および層長さは、本発明のポリアミド樹脂組成物を加熱溶解した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶解樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5~2 mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μm~100 μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4~10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の膨潤性雲母を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理すること等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0047】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、オレフィン若しくはオレフィン系共重合体にシス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物若しくは α , β -不飽和ジカルボン酸無水物を共重合若しくはグラフト付加して得られる無水物含有オレフィン系共重合体を含有する。

【0048】

上記オレフィン若しくはポリオレフィン系共重合体は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのオレフィン類の単独重合体またはエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体などの異種のオレフィン類の共重合体、或いはオレフィン類と異種の単量体との共重合体が挙げられる。前記異種の単量体とは、例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルが例示され、その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル、アクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、酢酸ビニル、ビニルエーテル、或いはその混合物が挙げられ、これらも必要に応じて共重合することができる。また、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体なども挙げられる。上記共重合体の様式はランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。上記の中では特に、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が、靱性付与、コストおよび取り扱い性の点から好ましい。尚、上記のポリオレフィン類は2種以上混合して用いることができる。

【0049】

上記のシス型2重結合を環内に有する脂環式カルボン酸無水物は、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-ビスシクロ-(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンド-シス-ビスシクロ-(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-ビスシクロ-(2, 2, 1)-1, 2, 3, 4, 7, 7-ヘキサシクロ-2-ヘプテン-5, 6-ジカルボン酸等の無水物が好ましく、特に靱性付与の点から、エンド-ビスシクロ-

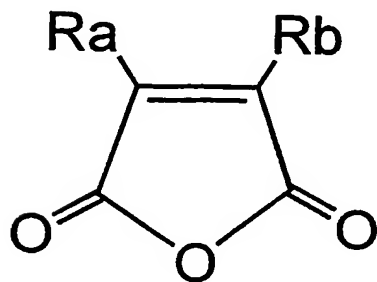
(2, 2, 1) - 5 - ヘプテン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物が好ましい。また場合によっては、これらの誘導体、例えば、ジカルボン酸、ジカルボン酸金属塩、エステル化物、アミド化物、酸ハロゲン化物も用いることができる。

【0050】

上記の α , β - 不飽和ジカルボン酸無水物は、下記一般式 (4) :

【0051】

【化7】



(4)

(式中、Ra、Rbは、水素、アルキル基若しくはハロゲン元素を示す。)で表される化合物であり、その具体例としては、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ブチニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などがあげられる。

【0052】

本発明で用いられる無水物含有オレフィン系共重合体において、シス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物若しくは α , β - 不飽和ジカルボン酸無水物を共重合若しくはグラフト付加する比率の下限値は、オレフィン若しくはポリオレフィン系共重合体に対して0.05モル%であることが好ましく、より好ましくは0.1モル%であり、更に好ましくは0.2モル%である。前記下限値が0.05モル%より小さいと靱性の付与効果が得られない場合がある。また共重合若しくはグラフト付加する比率の上限値は80モル%が好ましく、より好ましくは50モル%であり、更に好ましくは30モル%である。前記上限値が80モル%より大きいと、加工性が損なわれる場合がある。

【0053】

上記の無水物含有オレフィン系共重合体を製造する方法は、いわゆる公知のラ

ジカル共重合法が用いられるほか、オレフィン単独重合体あるいはオレフィン系共重合体にラジカル発生剤を存在させ、上記の異種単量体の1種以上を溶媒あるいは分散媒の存在下、または非存在下でラジカルグラフト反応させる方法を挙げることができる。中でも、熔融状態でグラフト反応させる場合は、押出機、ニーダーなどの熔融混練機を用いることによって効率的に得ることができるため好ましい。

【0054】

ポリアミド樹脂100重量部に対する無水物含有オレフィン系共重合体の添加量の下限値は、1重量%、好ましくは2重量%、更に好ましくは3重量%である。添加量が1重量%未満であると吸水抑制効果が十分でなくなる。また、上限値は30重量%が好ましく、より好ましくは20重量%であり、更に好ましくは15重量%である。添加量が30重量%を超えると成形加工性が損なわれ、剛性が低下する場合がある。

【0055】

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではないが、例えば、ポリアミド樹脂とポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系重合体とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法が好適に例示され得る。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系重合体は、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にしたポリアミド樹脂に膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系重合体を添加して熔融混練しても良い。

【0056】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であ

っても良い)を添加することができる。これらはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。

【0057】

また、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

【0058】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、及び界面活性剤のような帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

【0059】

本発明により得られるポリアミド樹脂組成物は、例えば射出成形して得られる成形品として用いられ得る。該成形品は、熱安定性や表面性、剛性に優れ、吸水による物性変化も抑制されるので、例えば自動車のフロントフェンダー、リアフェンダー、フードバルジ、サイドガーニッシュ、リアガーニッシュ、バックドアパネル、ホイールキャップなどの自動車外装材料に好適に利用され得る。例えば、前記自動車外装材料の中でフロントフェンダー、リアフェンダー、フードバルジ、サイドガーニッシュ、リアガーニッシュ、バックドアパネルに用いる場合には特に外観に関わる部位に好適に用いられ、また、ホイールキャップなどでは全部に用いる事が好ましいが、それらに限定されるものではない。

【0060】

その他、本発明で得られるポリアミド樹脂組成物は、熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、電子部品用材料、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0061】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0062】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

【0063】

(原料)

- ・ポリアミド樹脂A (ナイロン6) : ユニチカナイロン6 A1030BRL (ユニチカ (株) 社製)
- ・ポリアミド樹脂B (ナイロン66) : ユニチカナイロン66 A125N (ユニチカ (株) 社製)
- ・膨潤性雲母C : ソマシフME100 (コープケミカル (株) 社製)
- ・ポリエーテル化合物D : ビスオール18EN (東邦化学 (株) 社製)
- ・ポリエーテル化合物E : ビスオール20PN (東邦化学 (株) 社製)
- ・無水物含有オレフィン系共重合体F : ボンダインAX8930 (住友化学 (株) 社製)
- ・無水物含有オレフィン系共重合体G : タフマーMH7020 (三井化学 (株) 製)
- ・無水物含有オレフィン系共重合体H : タフテックM1943 (旭化成 (株) 製)

【0064】

(剛性)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥 (90℃、10時間) した。型締圧75tの射出成形機を用い、樹脂温度 (ナイロン6 : 240℃、ナイロン66 : 260℃)、寸法約10×100×6mmの試験片を射出成形した。ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ弾性率を測定した。

【0065】

(吸水時の反り変形)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃）の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。この試験片を23℃の水中に24時間浸した後の反りを測定した。反りは、平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内、1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等で測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

【0066】

（表面性）

3次元表面構造解析顕微鏡（Zygo New View 5030、Zygo社製）を用いて、上記試験片の表面粗さを測定した。

【0067】

（溶融熱安定性）

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した。島津製作所（株）のフローテスターを用い、温度260℃、荷重100kgの条件で5分および15分後のB法フロー値を測定し、同時に着色を目視評価した。5分、15分後のフロー値の変化が少ないほど溶融熱安定性に優れているといえる。

【0068】

（製造例1）

表1に示した重量比でイオン交換水、ポリエーテル化合物、膨潤性雲母を15～30分間混合した。その後、乾燥・粉体化してポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母（粘土J-1～J-4）を得た。

【0069】

【表 1】

	粘土J-1	粘土J-2	粘土J-3	粘土J-4
水	100			
膨潤性雲母C	8	8	8	8
ポリエーテル化合物D	1.6	0.8	0.8	
ポリエーテル化合物E			1.6	4

数字の単位は重量部

【0070】

(製造例 2)

表 2 に示した重量比でイオン交換水、アンモニウム化合物、膨潤性雲母を 15 ～ 30 分間混合した。その後、乾燥・粉体化してアンモニウム塩で処理した膨潤性雲母（粘土 K-1 ～ K-2）を得た。

【0071】

【表 2】

	粘土K-1	粘土K-2
水	100	
膨潤性雲母C	8	8
メチルステアリルビス[PEG]アンモニウムクロライド	8	
トリオクチルメチルアンモニウムクロライド		6

数字の単位は重量部

【0072】

(実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 6)

表 3 に示す重量比のポリアミド樹脂 A、製造例 1 で得たポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母（粘土 J-1 および J-3）、無水物含有オレフィン系共重合体 G、製造例 2 で得たアンモニウム塩で処理した膨潤性雲母（粘土 K-1 および K-2）、ガラス繊維、マイカ、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体を二

軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて、240℃で熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

	重量部	実施例		比較例					
		1	2	1	2	3	4	5	6
ポリアミド樹脂A		85	83.6	81	81	85	85	85	83.6
無水物含有ポリカルボン酸重合体G		5	5	5	5	5	5		
エポキシ樹脂/ビスフェノールA重合体								5	5
粘土J-1	10							10	
粘土J-3	11.4								11.4
粘土K-1				14	14				
粘土K-2						10			
ガラス繊維							10		
マイカ									
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	92	85	未測定	未測定	未測定	10	90	86
[D] の平均値	Å	990	1120	↑	↑	↑	24200	990	1100
分散粒子数 [N]	個/wt%・100 μ ²	139	112	↑	↑	↑	3	137	120
平均アスペクト比	-	145	105	↑	↑	↑	1.5(*1)	145	107
平均層厚	Å	80	95	↑	↑	↑	約2万(*2)	80	95
最大層厚	Å	300	410	↑	↑	↑	約70万(*3)	290	400
剛性(曲げ弾性率)	MPa	4450	4210	3480	3620	4780	3360	4400	4150
吸水時の反り変形	mm	1.5	1.6	3.1	3.4	24.3	5.7	5.9	7.8
表面性(数面粗さ)	nm	4.4	6.8	10.2	9.5	650	230	5.0	6.0
溶融熱安定性	フロー値 5分後	27.3	28.6	45.6	38.9	34.5	37.6	28.7	30.1
	フロー値 15分後	27.9	29.0	89.5	68.3	35.2	38.0	29.1	30.4
15分後の着色状態		着色なし	着色なし	黄色	黄色	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長さ/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

【0074】

(実施例 3 ~ 8)

表 4 に示す重量比のポリアミド樹脂 A および製造例 1 で得たポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母（粘土 J-1）および無水物含有オレフィン系共重合体 G を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0075】

【表 4】

	重量部	実施例					
		3	4	5	6	7	8
ポリアミド樹脂A		89	80	60	94.2	80	65
無水物含有オレフィン系重合体G		1	10	30	5	5	5
粘土J-1		10	10	10	0.8	15	30
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	93	89	85	95	88	76
[D] の平均値	Å	980	980	1030	840	1180	1360
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	142	136	128	160	126	105
平均アスペクト比	-	150	140	129	176	117	89
平均層厚	Å	75	88	95	60	125	150
最大層厚	Å	280	350	410	180	420	650
剛性(曲げ弾性率)	MPa	5370	4010	2860	2950	5120	6780
吸水時の反り変形	mm	1.8	1.4	1	3.6	1.2	0.8
表面性(表面粗さ)	nm	3.0	3.5	4.9	0.6	4.8	6.0
溶融熱安定性	フロー値 5分後 x 10 ⁻² ml/sec	29.1	25.2	19.4	36.2	24.3	18.3
15分後の着色状態	フロー値 15分後 x 10 ⁻² ml/sec	29.3	25.9	22.1	36.3	25.8	23.1
		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし

【0076】

(実施例 9 ~ 12)

表 5 に示す重量比のポリアミド樹脂 A および製造例 1 で得たポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母 (粘土 J-2、J-4)、無水物含有オレフィン系共重

合体 (F、H) を二軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、TEX44) を用いて、240℃で熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表5に示す。

【0077】

【表5】

		実施例			
		9	10	11	12
ポリアミド樹脂A	重量部	86	83	86	83
無水物含有オレフィン系共重合体F		5	5		
無水物含有オレフィン系共重合体H				5	5
粘度J-2		9		9	
粘度J-4			12		12
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	85	80	84	79
[D] の平均値	Å	1160	1200	1180	1190
分散粒子数[N]	個/wt%-100 μ ²	118	105	120	110
平均アスペクト比	—	120	106	117	108
平均層厚	Å	96	115	100	118
最大層厚	Å	470	520	450	550
剛性(曲げ弾性率)	MPa	4210	3890	4160	3820
吸水時の反り変形	mm	1.8	2.2	1.9	2.3
表面性(表面粗さ)	nm	4.5	5.7	4.9	5.7
熔融熱安定性 フロー値 5分後	× 10 ⁻² ml/sec	32.1	30.6	34.6	33.1
フロー値 15分後	× 10 ⁻² ml/sec	33.4	31.2	35.7	33.4
15分後の着色状態		着色なし	着色なし	着色なし	着色なし

【0078】

(実施例 13 ~ 14)

表6に示す重量比のポリアミド樹脂B、製造例1で得たポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母(粘土J-1およびJ-3)、無水物含有オレフィン系共重合体Gを二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、260℃で熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、各種物性を評価した。結果を表6に示す。

【0079】

【表 6】

		実施例	
		13	14
ポリアミド樹脂B	重量部	85	83.6
無水物含有オレフィン系共重合体G		5	5
粘土J-1		10	
粘土J-3			11.4
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	93	88
[D] の平均値	Å	980	1050
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	140	122
平均アスペクト比	—	145	107
平均層厚	Å	85	95
最大層厚	Å	320	400
剛性(曲げ弾性率)	MPa	4620	4330
吸水時の反り変形	mm	1.2	1.4
表面性(表面粗さ)	nm	4.3	5.5
熔融熱安定性 フロー値 5分後	× 10 ⁻² ml/sec	28.1	29.4
フロー値 15分後	× 10 ⁻² ml/sec	28.7	29.6
15分後の着色状態		着色なし	着色なし

【0080】

上記結果において、アンモニウムで処理された膨潤性雲母では熔融熱安定性が損なわれ、樹脂のフロー値が安定せず、着色した。ガラス繊維やマイカでは表面性が損なわれ反り変形した。また、無水物を含有しないオレフィン系重合体では吸水反り変形が充分ではなかった。以上より、実施例で示したポリアミド樹脂組成物は優れた物性バランスを示すが、比較例では物性バランスに優れるものは得られなかった。

【0081】

【発明の効果】

以上詳述したように、ポリアミド樹脂中に特定のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および無水物含有オレフィン系共重合体を含有すると、熔融加工時に着色などの熱劣化を起こさずに、表面性、低反り、剛性に優れ、吸水が抑制されたポリアミド系材料が提供される。

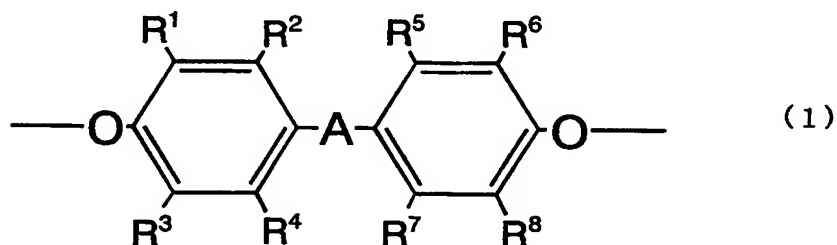
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熔融加工時に着色などの熱劣化を起こさずに、表面性、低反り、剛性に優れ、吸水が抑制されたポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド樹脂、一般式(1)で表されるポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母、およびオレフィン若しくはオレフィン系共重合体にシス型2重結合を環内に有する脂環式ジカルボン酸無水物若しくは α , β -不飽和ジカルボン酸無水物を共重合若しくはグラフト付加して得られる無水物含有オレフィン系共重合体、を含有するポリアミド樹脂組成物。

【化1】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基若しくは炭素数6～20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子若しくは炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

【選択図】 なし

特願 2003-047358

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.